

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350121

研究課題名(和文)水素結合規制に基づく機能性分子の光配向と機能発現応答材料の創出

研究課題名(英文)Photoinduced orientation behavior and emergence of functional materials based on hydrogen-bonded manipulation

研究代表者

川月 喜弘(KAWATSUKI, Nobuhiro)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60271201

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではカルボキシル基を有し、直線偏光紫外光の照射により分子配向を任意に制御できる水素結合性の光配向性高分子液晶(H-PLCP)に水素結合部を有する機能性分子を導入・配向させ、機能性材料とH-PLCPとの間に形成される水素結合を利用した新規機能性材料の創出を目指した。また、本課題の遂行途中において、N-ベンジリデンアニリン基を有する高分子液晶が光配向性を有することを見だし、組成や官能基依存性についても評価した。

研究成果の概要(英文)：We investigated molecular reorientation behavior of liquid-crystalline composite film incorporated photo-alignable liquid crystalline polymer film with hydrogen bonding unit (H-PLCP), that can control its molecular alignment upon exposure to linearly polarized ultraviolet light and various functional materials containing hydrogen bonding acceptor. We tried to fabricate facile functional materials exploiting dynamical change in hydrogen bond between H-PLCP substrate and the functional materials and succeeded in controlling thermal and optical property of the complex by adjusting the composition of the film. We also explored molecular reorientation behavior and application of novel photo-alignable liquid-crystalline polymer film composed of N-benzylideneaniline derivatives at side chain.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子液晶 光配向 水素結合 発光制御 光異性化

1. 研究開始当初の背景

光反応により分子配向を制御できる高分子材料は、入射光波の偏光状態を変換・制御する光機能性フィルム、液晶配向膜や記録材料として利用される。光反応を利用すると、分子配向方向を任意に制御できるとともにそのパターン化なども可能である。われわれは偏光紫外光(LPUV)によって異方的に光架橋可能な光官能基を有する高分子液晶を開発し、そのフィルムの光分子配向制御と配向機能の解析および応用展開に関する研究を行ってきた。その中で、図1に示すような水素結合により液晶性を示すアルキルオキシ桂皮酸機を側鎖に有する水素結合性光反応性高分子(H-PLCP)が高効率・高感度に光配向可能で複屈折フィルムや液晶配向膜として有用であることだけでなく、分子配向した水素結合メソゲンに異種分子を結合させることにより発光色のコントロールや発光部位のパターニングなどが制御できることを見いだしている。水素結合を利用すると異種分子を容易に複合化できるため、新たな機能を有する超分子を構築できる。

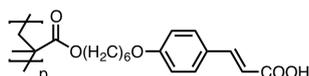


図1 H-PLCP の分子構造

2. 研究の目的

H-PLCP などに水素結合部を有する機能性分子を導入・配向させ、機能性材料と H-PLCP との間に形成された水素結合を外部刺激によって可逆的に脱着再結合制御できる材料の創成を目的とする。すなわち、水素結合性メソゲンを有する高分子と疎水性高分子からなる種々のコポリマーの合成と光配向、およびそれらと水素結合性部を持つ機能性色素と配向した水素結合性メソゲンとの相互作用、熱や溶媒雰囲気下での複屈折や蛍光を可逆的に制御することである。

3. 研究の方法

これまでに研究してきた軸選択的な光反応と液晶自己組織化による再配向を誘起できる光反応性高分子液晶の研究成果をもとに、末端に水素もしくはイオン結合基を有する機能性材料のデザインと合成を行い、H-PLCP への機能性分子の導入・水素結合による分子再配向を行うとともに分子構造と再配向性や導入性、新たな機能性の発現などの関係を明らかにする。さらに、熱や外部雰囲気による水素結合の脱着による偏光発光などの特性評価および機能性分子の可逆的配向と新規機能性素子の実現を目指した。

4. 研究成果

(1) H-PLCP を用いた水素結合性発光色素の配向制御

これまでに光配向性高分子液晶(PLCP)を

用いて発光材料フルオレンを分子配向させることにより偏光発光をさせるだけでなく、配向面のパターンニングにも成功している。水素結合部を有する色素として、発光性と電子機能を有するオリゴチオフェンに着目し、図2に示すように分子末端に水素結合部を有する非対称なオリゴチオフェン誘導体を合成し、光配向性高分子液晶を用いて分子配向させ、発光波長制御を検討した。

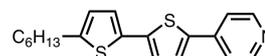


図2 オリゴチオフェン X1 の構造

図3に光配向膜上に分散させた X1 の吸収および発光スペクトルを示す。水素結合部位を持たない PLCP を配向膜として用いた場合、オリゴチオフェンに由来する吸収および発光はほとんどみられなかった(図3上段)。これは高分子中に分散した色素が加熱により容易に昇華するためであると考えられる。一方、色素と H-PLCP と複合化したところ、チオフェンの吸収や発光挙動が変化するとともに色素が分子配向し、類似の分子構造を有する液晶性オリゴチオフェンと同等の分子配向を誘起できることがわかった。水素結合を介して基板表面に固定化することで、色素の昇華が抑制され、耐熱性が向上することを明らかにした。(図3下段)

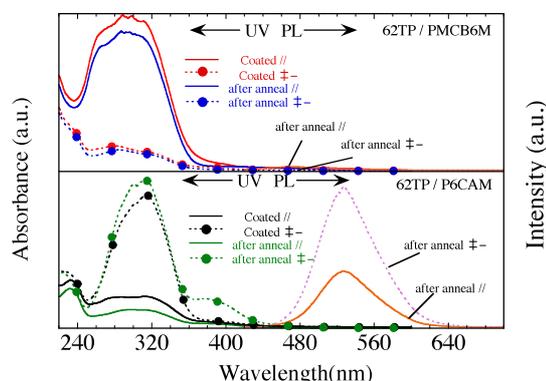


図3 光配向膜上に分散させた X1 の吸収および発光スペクトル(上段)水素結合部位のない配向膜(下段)H-PLCP

続いて図4(a)に示すようにβ-シアノスチルバゾールを導入した水素結合性色素 X2 の複合化を検討した。X2 は分子内にねじれ構造を有し、HOMO,LUMO において電子状態を大きく変化させるため、溶液状態や結晶状態において特異な挙動を示す。図4(b)に X2 と H-PLCP を種々の割合で混合したフィルムの発光写真を示す。混合フィルムにおいて X2 の濃度の増加に伴い発光波長が長波長にシフトし青色発光から緑色発光に変化した。また濃度の増加によらず蛍光寿命は一定の値を示した。一方、H-PLCP の代わりに PMMA を使用すると、濃度の増加に伴う発光色変化は短波長にシフトし、濃度の増加に伴って蛍

光寿命の長寿命成分が増大した。(図 4(c))これは X2 の濃度が増加することによって PMMA 中では X2 が固体として析出し、アモルファスに由来する発光成分が検出される一方、H-PLCP 中では水素結合による複合化が誘起され発光波長が長波長側にシフトするためと考えられる。

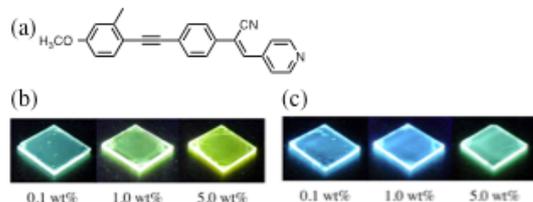


図 4 用いた水素結合性発光色素 X2 の分子構造(a)と H-PLCP(b)および PMMA に分散したフィルムが発光写真

(2) ベンジリデンアニリンを光応答部とする新規光反応性高分子液晶

側鎖に N-ベンジリデンアニリン (NBA) を有する高分子液晶を合成し、その光反応挙動や光配向、薄膜の安定性について調査した。NBA は典型的な液晶性化合物であり、可視領域で透明であり、紫外光照射により光異性化反応を示すことが知られている。NBA は構造の類似性からアゾベンゼンと似た軸選択的光反応を誘起することが期待できるが、固体状態や高分子フィルムにおける光応答性はほとんど報告されていない。そこで図 5 に示すように、側鎖の窒素原子の位置を入れ替えた 2 種類の液晶性 NBA 高分子を合成し、偏光照射による軸選択的光反応および熱処理による配向増幅挙動について検討した。

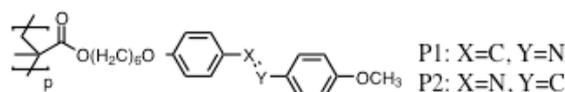


図 5 側鎖型 NBA 高分子液晶の構造式

波長 313nm の紫外光を照射すると溶液・フィルムいずれの状態においても光異性化と分解が誘起された。また、露光量が 100 J/cm² 以上のフィルムはクロロホルムに不溶となり、NBA 高分子では異性化・分解・架橋の反応が競争的に誘起されていることが示唆される。

次に、波長 313nm の直線偏光紫外(LPUV)光を NBA フィルムに照射すると照射量の増加に伴い、262 nm および 336 nm 付近の吸収が LPUV 光の偏光電界と平行方向で減少する一方で、垂直方向の吸収が増大し、いずれの材料においても負の二色性変化が見られた。これは軸選択的 trans-cis 光異性化によって光照射と同時に偏光軸に対して垂直方向に NBA 分子が配向するためと考えられる。図 6 に LPUV 光を照射した NBA 薄膜の熱処理にともなう偏光吸収スペクトルの変化を示す。いずれのフィルムにおいても LPUV 光の電場

ベクトルと垂直方向の吸収が増大する一方、平行方向の吸収が減少し、異方性が増大した。また、P2 においては分解の影響が大きいことが示唆された。熱処理による異方性の増大に適する露光量は、二色性の変化が大きくなる露光量よりも低くなった。これは二色性の大きい領域では、光異性化のほかに光分解および架橋による副生成物が存在しており、分子配向や液晶性が変化しているためと考えられる。

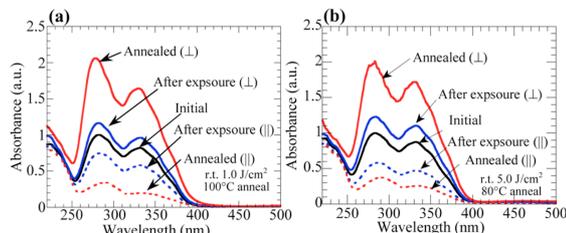


図 6 P1 および P2 の初期状態、LPUV 照射後および熱処理後の偏光吸収スペクトル

さらに、二光束干渉露光による SR 形成挙動とその分子配向状態について評価した。いずれの材料においても強度変調ホログラフィーおよび偏光変調ホログラフィーではともに SR を形成し、形成メカニズムはアゾベンゼンとほぼ同様であると推測され、P1 ではシャープで大きな高低差の回折格子が形成されることがわかった。これは、非対称偏光ホログラフィーにおいて偏光分布と強度分布の 2 つの駆動力が十分必要であるためと考えられる。また、偏光変換特性に関してはブレード型回折格子において偏光照射に対して従来の回折格子にみられない偏光変換機能を発現した。一方、P2 の強度変調ホログラフィーにおいては凸部と凹部の位相差が大きくなる一方で、偏光変調ホログラフィーにおいてはわずかに光勾配力による物質移動を誘起するに留まった。これは P2 では、光分解反応による配向乱れが露光量の少ない領域でも誘起されるためと考えている。

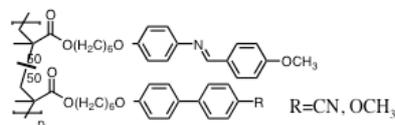


図 7 用いた共重合体の分子構造

図 7 に示すように側鎖にビフェニル基を導入した共重合体を合成し、光応答性を評価した。直線偏光(LP 光)を照射することで偏光軸に対して垂直方向に配向し、それに伴いビフェニルが協調的に分子配向することを確認した。また、照射する波長によって分解や架橋反応などの副反応が抑制できた。さらに、波長 365 nm の非偏光を照射すると THF に不溶となり、光照射によって誘起された配向を溶媒処理により消去でき、その後、波長 365nm の直線偏光を照射することで面内配向が再誘起され、溶媒処理で分子配向を繰り返し誘起できることがわかった。

(3) H-PLCP とピリジル基を分子末端に有する低分子化合物を用いた水素結合性光配向複合体の作製

続いて H-PLCP とピリジル基を有する非発光性低分子を複合化し、H-PLCP の特性変化を検討した。これまでは H-PLCP の水素結合を利用して機能性材料の複合化を検討したが、H-PLCP の特性を水素結合で改質することは検討されていなかった。カルボン酸-ピリジン相互作用は、ピリジル基側の化合物の電子状態を変化できるだけでなく、超分子液晶の形成による液晶相の安定化や溶解性・熱特性の向上などが期待できる。そこで図 8(a) に示す非発光性低分子 Bpy と H-PLCP を複合化し、熱特性および光配向挙動の変化について評価した。図 8(b) に Bpy を 50wt% 添加した H-PLCP 薄膜の LPUV 照射に伴うスペクトル変化を示す。照射量の増加に伴い H-PLCP に由来する 313nm の吸収が減少し、H-PLCP 単独の薄膜と同等の反応性を有することが示唆された。また、Bpy を種々の割合で添加したフィルムに対して LPUV を照射したところ、いずれのフィルムにおいても LPUV の電場ベクトルと平行方向において 313 nm 付近の吸収が大きく減少し、負の二色性変化を示した。また、Bpy 添加量の異なるフィルムの LPUV の露光による二色性変化を比較したところ、Bpy の添加量が多いフィルムでは二色比の高い領域がより高照射側にシフトすることがわかった。これは、H-PLCP 側鎖の運動性や液晶性が、Bpy を複合化したことによって変化することを示唆している。

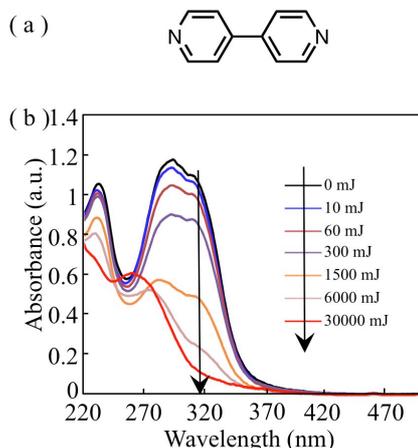


図 8 添加物 Bpy の構造式(a)と Bpy を 50wt% 含有する H-PLCP フィルムの紫外光照射に伴う吸収スペクトル変化

光照射後、熱処理した薄膜の面内配向度を算出したところ、Bpy の添加量増加に伴い、配向度の高い領域は高照射量側にシフトし、配向マージンが拡大することが分かった。

これらの結果より、Bpy の添加量を調整することでカルボン酸-ピリジン相互作用の効果により、H-PLCP の光配向性を任意の光照射領域に調整できることがわかった。

(4) 光反応性低分子カルボン酸を用いた水素結合性光配向複合体の作製

これまではピリジル基などの塩基性の水素結合受容体を有する化合物を用いて複合体を形成し、分子配向の形成を検討したが、カルボン酸同士の水素結合を介した複合体の形成は検討されていない。PLCP の光反応部位にはカルボン酸誘導体が多く用いられているため、光反応性低分子カルボン酸を複合化することで光反応性を付与できれば、より簡便な材料で光配向の実現が期待できる。そこで、図 9 に示すように、光反応部を持たない水素結合性高分子液晶に、分子末端にカルボン酸を有する光反応性低分子化合物を種々の割合で添加した薄膜を作成し、熱特性および光配向挙動について検討した。

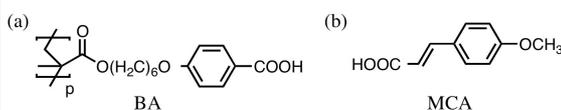


図 9 水素結合性高分子(a)と添加する光反応性低分子化合物の一例(b)

低分子化合物はポリマーフィルムと種々の割合で水素結合し、均一な液晶コンポジットフィルムを作製できた。また、添加量を調整することで、光反応性低分子化合物との相互作用によりフィルムの熱特性が調節できることがわかった。図 10 に、MCA を 30wt% 含有するフィルムの紫外光照射に伴う吸収スペクトル変化を示す。紫外光照射により MCA に由来する 320nm 付近の吸収が減少し、コンポジットフィルムにおいても高分子と同様の光反応を示すことがわかった。また、コンポジットフィルムに LPUV 光を照射すると、偏光の電界ベクトルに応じた軸選択的な光配向が誘起され、続く熱処理によって既往の H-PLCP と同様の配向増幅挙動がみられた。最大の配向度を誘起するための露光量および熱処理温度は低分子化合物の構造と添加量に強く依存し、光配向性を任意の光照射領域に調整できることが明らかとなった。

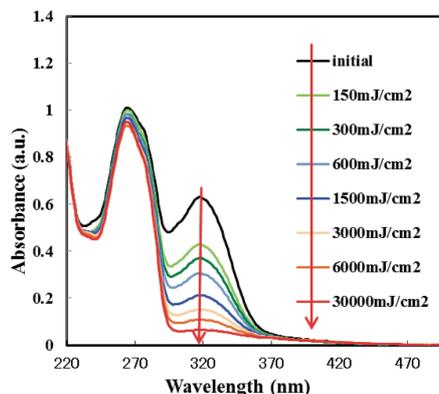


図 10 MCA を 30wt% 含有するフィルムの紫外光照射に伴う吸収スペクトル変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 26 件)

①“Photoinduced orientation of photoresponsive copolymers with N-benzylideneaniline and nonphotoreactive mesogenic side group” N. Kawatsuki, T. Washio, J. Kozuki, M. Kondo, T. Sasaki, H. Ono, *Polymer*, Vol. 56 査読有, 318–326 (2015).

DOI: 10.1016/j.polymer.2014.11.007

②“Photoinduced Orientation of Photoresponsive Polymers with N-Benzylideneaniline Derivative Side Groups” N. Kawatsuki, H. Matsushita, T. Washio, J. Kozuki, M. Kondo, T. Sasaki, H. Ono, *Macromolecules*, Vol. 47, 査読有, 324–332 (2014). DOI: 10.1021/ma4023247

③ “Merged vector gratings recorded in a photocrosslinkable polymer liquid crystal film for polarimetry” T. Sasaki, T. Wada, K. Noda, N. Kawatsuki, H. Ono, *J. Appl. Phys.*, Vol.115, 査読有, 023110 (2014). DOI:10.1063/1.4861742

④“Synthesis and Photoinduced Reorientation of Liquid Crystalline Polymers with Phenyl Thiobenzoate Side Groups” N. Kawatsuki, H. Uchimura, R. Hosoda, M. Kondo, *Macromolecules*, Vol. 46, 査読有, 2092–2099 (2013). DOI: 10.1021/ma4003193

⑤“Photoinduced Reorientation and Polarization Holography in a New Photopolymer with 4-Methoxy-N-benzylideneaniline Side Groups” N. Kawatsuki, H. Matsushita, M. Kondo, T. Sasaki, H. Ono *APL Materials*, Vol. 1, 査読有, 022103 (2013). DOI: 10.1063/1.4818003

⑥“Tuning thermal stability, photoluminescent wavelength and optical anisotropy of oligothiophenes with pyridyl end groups by using a hydrogen-bonded photocrosslinkable liquid-crystalline polymer film” M. Kondo, J. Miyake, K. Okumoto, H. Shoji, N. Kawatsuki, *Chem. Lett.*, Vol. 42, 査読有, 891-893 (2013). DOI: 10.1246/cl.130365

〔学会発表〕 (計 53 件)

①”Molecular Oriented Surface Relief Formation in Photoresponsive Polymer Films with N-benzylideneaniline Side Groups by Polarization Holography” R. Hosoda, H. Matsushita, M. Kondo, H. Ono, T. Sasaki, N. Kawatsuki, The 18th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2014), Sendai (Tohoku University), Japan, 24, July 2014

② ”Photo-induced Orientation of Hydrogen Bonding Liquid Crystalline Polymers / Pyridine

Additives Composite Films” S. Minami, R. Ashizawa, M. Kondo, N. Kawatsuki The 18th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2014) Sendai (Tohoku University), Japan, 24, July 2014

③ ”Cooperative Photoinduced Orientation of Liquid Crystalline Copolymer Comprised of N-Benzylideneaniline Side Group and Cyanobiphenyl Side Group” T. Washio, M. Kondo, T. Sasaki, H. Ono, N. Kawatsuki, The 18th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2014) Sendai (Tohoku University), Japan, 24, July 2014

④水素結合性の高分子液晶/モノマーコンポジットフィルムの光配向
南悟志・芦沢亮一・近藤瑞穂・川月喜弘
2014 年日本液晶学会討論会, 島根 (くにびきめっせ) 2014 年 9 月 8 日

⑤N-ベンジリデンアニリンを有する高分子液晶フィルムの偏光ホログラフィーによる配向性表面レリーフの形成
細田理沙・松下ひとみ・近藤瑞穂・川月喜弘
第 63 回高分子学会年次大会, 愛知(名古屋国際会議場) 2014 年 5 月 28 日

⑥水素結合を利用した色素-光配向性高分子複合体フィルムの蛍光制御
橋本真由子・近藤瑞穂・川月喜弘
第 63 回高分子学会年次大会, 愛知(名古屋国際会議場) 2014 年 5 月 28 日

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/group/group35/Kawatsuki/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

川月 喜弘 (KAWATSUKI Nobuhiro)

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：60271201

(2)研究分担者

小野 浩司 (ONO Hiroshi)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号：10283029

(3)研究分担者

近藤 瑞穂 (KONDO Mizuho)

兵庫県立大学・工学研究科・助教

研究者番号：70447564